

BUNDESREPUBLIK DEUTSCHLAND

EP 04/ 13464



REC'D 20 FEB 2004
WIPO PCT

BEST AVAILABLE COPY

**Prioritätsbescheinigung über die Einreichung
einer Patentanmeldung**

Aktenzeichen: 102 56 416.7

Anmeldetag: 02. Dezember 2002

Anmelder/Inhaber: BASF Aktiengesellschaft, Ludwigshafen/DE

Bezeichnung: Feste Pigmentzubereitungen, enthaltend Pigment-derivate und oberflächenaktive Additive

IPC: C 09 B, C 09 D, C 09 J

Die angehefteten Stücke sind eine richtige und genaue Wiedergabe der ursprünglichen Unterlagen dieser Patentanmeldung.

München, den 23. Mai 2003
Deutsches Patent- und Markenamt
Der Präsident
Im Auftrag

Hiebinger

**PRIORITY
DOCUMENT**

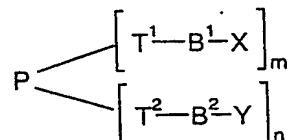
SUBMITTED OR TRANSMITTED IN
COMPLIANCE WITH RULE 17.1(a) OR (b)

Feste Pigmentzubereitungen, enthaltend Pigmentderivate und oberflächenaktive Additive

Beschreibung

Die vorliegende Erfindung betrifft feste Pigmentzubereitungen, enthaltend als wesentliche Be-
standteile

5 (A) 60 bis 85 Gew.-% mindestens eines organischen Pigments,
(B) 0,1 bis 15 Gew.-% mindestens eines Pigmentderivats der allgemeinen Formel I



in der die Variablen folgende Bedeutung haben:

P den Rest des Grundkörpers eines organischen Pigments;

10 T^1, T^2 unabhängig voneinander eine chemische Bindung, $-\text{CONR}^1-$ oder $-\text{SO}_2\text{NR}^1-$

B^1, B^2 unabhängig voneinander eine chemische Bindung, C_1-C_8 -Alkylen oder Phenylene;

X, Y unabhängig voneinander gleiche oder verschiedene Gruppen $-SO_3^-$ Ka^+ oder $-COO^-$ Ka^+ ;

m, n eine rationale Zahl von 0 bis 3, wobei $1 \leq m+n \leq 4$ ist;

15 Ka^+ H^+ , Li^+ , Na^+ , K^+ , $\text{N}^+\text{R}^2\text{R}^3\text{R}^4\text{R}^5$ oder ein Gemisch dieser Kationen;

R¹ Wasserstoff; C₁-C₄-Alkyl; Phenyl oder Naphthyl, das jeweils durch C₁-C₁₈-Alkyl substituiert sein kann;

R^2, R^3, R^4, R^5 unabhängig voneinander Wasserstoff; C_1-C_{30} -Alkyl; C_3-C_{30} -Alkenyl; C_5-C_6 -Cycloalkyl, das durch C_1-C_{24} -Alkyl substituiert sein kann; Phenyl oder

20 Naphthyl, das jeweils durch C₁-C₂₄-Alkyl oder C₂-C₂₄-Alkenyl substituiert sein kann; einen Rest der Formel -[CHR⁶-CHR⁷-O]_x-R⁸, bei dem die Wiederholungseinheiten -[CHR⁶-CHR⁷-O] für x > 1 variieren können;

R^6, R^7, R^8 unabhängig voneinander Wasserstoff oder C₁-C₆-Alkyl;

x eine ganze Zahl ≥ 1 ,

und

(C) 14,9 bis 39,9 Gew.-% mindestens eines oberflächenaktiven Additivs aus der Gruppe der nichtionischen, keine primären Aminogruppen enthaltenden Polyether, ihrer sauren Phosphorsäure-, Phosphonsäure-, Schwefelsäure- und/oder Sulfonsäureester, der Salze dieser Ester und der Alkyl- und Alkylarylsulfonsäuren, ihrer Salze und ihrer Kondensationsprodukte mit Formaldehyd.

Weiterhin betrifft die Erfindung die Herstellung dieser Pigmentzubereitungen und ihre Verwendung zum Einfärben von hochmolekularen organischen und anorganischen Materialien sowie von Kunststoffen.

10 Zur Pigmentierung von flüssigen Systemen, wie Anstrichmitteln, Lacken, Dispersions- und Druckfarben, werden üblicherweise Pigmentpräparationen eingesetzt, die Wasser, organisches Lösungsmittel oder Mischungen davon enthalten. Neben anionischen, kationischen, nichtionischen oder amphoteren Dispergiermitteln müssen diesen Pigmentpräparationen in der Regel weitere Hilfsmittel, wie Eintrocknungsverhinderer, Mittel zur Erhöhung der Gefrierbeständigkeit, 15 Verdicker und Antihautmittel, zur Stabilisierung zugesetzt werden.

Es bestand Bedarf an neuen Pigmentzubereitungen, die in ihren koloristischen Eigenschaften und der Dispergierbarkeit den flüssigen Präparationen vergleichbar sind, jedoch nicht die genannten Zusätze erfordern und leichter zu handhaben sind. Durch einfaches Trocknen der flüssigen Präparationen können jedoch keine festen Pigmentzubereitungen erhalten werden, die 20 vergleichbare Anwendungseigenschaften haben.

Die Einfärbung von Kunststoffen erfordert die vollständige Dispergierung des Pigments im Kunststoff, um maximale Farbstärke und Färbewirkung zu erzielen. Bei den üblicherweise eingesetzten Pulverpigmenten ist für eine solche Dispergierung ein entsprechendes Know-how und ein hoher Eintrag an Scherenergie erforderlich, was kostspielig ist. Wenn der Kunststoffverarbeiter nicht über dieses Know-how sowie die erforderlichen aufwendigen und teuren Dispergiergeräte verfügt, weisen die eingefärbten Kunststoffe oftmals sogenannte Pigmentstippen, d.h. nicht ausdispergierte Pigmentagglomerate, auf, sie sind schlecht verspinnbar und/oder besitzen hohe Druckfilterwerte. Deshalb wird oftmals auf sogenannte Masterbatches zurückgegriffen. Das sind üblicherweise feste, konzentrierte Pigmentpräparationen in einer schmelzbaren, bei Raumtemperatur feste Kunststoffmatrix, in der das pulverförmige Pigment ausdispergiert und damit feinverteilt vorliegt, d.h. die zur Dispergierung des Pulverpigments erforderliche Energie wurde bereits bei der Herstellung des Masterbatches aufgebracht.

Es sind eine Reihe von festen Pigmentzubereitungen, insbesondere solche auf der Basis von Kupferphthalocyaninpigmenten (CuPc-Pigmenten) bekannt, die neben dem Pigment ein Derivat

des Pigments enthalten. Sie unterscheiden sich jedoch aufgrund ihrer weiteren Zusammensetzung von den erfindungsgemäßen Pigmentzubereitungen.

So enthalten die in der WO-A-02/40596 und der JP-A-323 166/1999 beschriebenen CuPc-Pigmentzubereitungen kein freies, d.h. nicht als Salz des CuPc-Pigmentderivats vorliegendes, nichtionisches oberflächenaktives Additiv bzw. kein zusätzliches anionisches oberflächenaktives Additiv.

Die aus der DE-A-42 14 868 und der WO-A-02/48268 bekannten CuPc-Pigmentzubereitungen sowie Diketopyrrolopyrrol- und Indanthronpigmentzubereitungen enthalten keine nichtionischen oder anionischen, sondern nur kationische oberflächenaktive Mittel, die mit dem Pigmentderivat umgesetzt sind.

Die CuPc-Pigmentzubereitungen aus der EP-A-621 319 weisen als wesentlichen Bestandteil ein anorganisches oder organisches Salz auf, oberflächenaktive Mittel sind nicht vorhanden.

Bei den in der US-A-4 726 847 beschriebenen CuPc-Pigmentzubereitungen werden das CuPc-Pigmentderivat und das enthaltene anionische Tensid zum Bariumsalz verlackt.

Die aus der EP-A-761 770 bekannten CuPc-Pigmentzubereitungen enthalten lediglich kationische oberflächenaktive Mittel sowie zusätzlich Aluminiumresinate als wesentliche Bestandteile.

In der WO-A-02/64680 werden Zubereitungen verschiedener organischer Pigmente offenbart, diese enthalten jedoch keine oberflächenaktiven Mittel. Dies gilt auch für die in der EP-A-504 922 und der DE-A-39 26 564 offenbarten Zubereitungen von Dioxazin- bzw. Perylen-pigmenten.

In der EP-A-636 666 und der DE-A-43 21 693 werden Perylen- und Indanthronpigmentzubereitungen beschrieben, die ein Perylen- bzw. ein Diaminoanthrachinonderivat als Pigmentderivat sowie ein nichtionisches oberflächenaktives Additiv enthalten. Der Gesamtgehalt an eingesetztem Additiv ist jedoch deutlich geringer als bei den erfindungsgemäßen Pigmentzubereitungen.

Alle diese bekannten Pigmentzubereitungen weisen den Nachteil auf, daß sie nicht durch einfaches Einröhren ("Stir-in") in flüssigen Anwendungsmedien verteilbar sind.

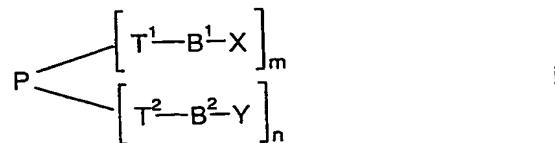
Weiterhin werden in den älteren deutschen Patentanmeldungen 10227657.9, 10228199.8 und 10233081.6 feste Pigmentzubereitungen in Granulatform beschrieben, die zwar nichtionische und/oder anionische oberflächenaktive Mittel, jedoch keine Pigmentderivate enthalten.

Der Erfindung lag die Aufgabe zugrunde, feste Pigmentzubereitungen bereitzustellen, die sich durch insgesamt vorteilhafte Anwendungseigenschaften, insbesondere hohe Farbstärke und

besonders leichte Dispergierbarkeit in Anwendungsmedien verschiedenster Art, vor allem Stirn-Verhalten in flüssigen Anwendungsmedien, auszeichnen.

Demgemäß wurden feste Pigmentzubereitungen gefunden, die als wesentliche Bestandteile

(A) 60 bis 85 Gew.-% mindestens eines organischen Pigments,
5 (B) 0,1 bis 15 Gew.-% mindestens eines Pigmentderivats der allgemeinen Formel I



in der die Variablen folgende Bedeutung haben:

P den Rest des Grundkörpers eines organischen Pigments;

T^1, T^2 unabhängig voneinander eine chemische Bindung, $-CONR^1$ - oder $-SO_2NR^1$ -;

10 R^1, R^2 unabhängig voneinander eine chemische Bindung, C_1 - C_6 -Alkylen oder Phenylen;

X, Y unabhängig voneinander gleiche oder verschiedene Gruppen $\text{-SO}_3^- \text{Ka}^+$ oder $\text{-COO}^- \text{Ka}^+$;

m, n eine rationale Zahl von 0 bis 3, wobei $1 \leq m+n \leq 4$ ist;

K^+ , H^+ , Li^+ , Na^+ , K^+ , $\text{N}^+\text{R}^2\text{R}^3\text{R}^4\text{R}^5$ oder ein Gemisch dieser Kationen;

R¹ Wasserstoff; C₁-C₄-Alkyl; Phenyl oder Naphthyl, das jeweils durch C₁-C₁₈-Alkyl substituiert sein kann;

R^2, R^3, R^4, R^5 unabhängig voneinander Wasserstoff; C_1-C_{30} -Alkyl; C_3-C_{30} -Alkenyl; C_5-C_6 -Cycloalkyl, das durch C_1-C_{24} -Alkyl substituiert sein kann; Phenyl oder Naphthyl, das jeweils durch C_1-C_{24} -Alkyl oder C_2-C_{24} -Alkenyl substituiert sein kann; einen Rest der Formel $-(CHR^6-CHR^7-O)_x-R^8$, bei dem die Wiederholungseinheiten $-(CHR^6-CHR^7-O)$ für $x > 1$ variieren können;

R^6, R^7, R^8 unabhängig voneinander Wasserstoff oder C₁-C₆-Alkyl;

x eine ganze Zahl ≥ 1 ,

und

(C) 14,9 bis 39,9 Gew.-% mindestens eines oberflächenaktiven Additivs aus der Gruppe der nichtionischen, keine primären Aminogruppen enthaltenden Polyether, ihrer sauren Phosphorsäure-, Phosphonsäure-, Schwefelsäure- und/oder Sulfonsäureester, der Salze dieser Ester und der Alkyl- und Alkylarylsulfonsäuren, ihrer Salze und ihrer Kondensationsprodukte mit Formaldehyd

5 enthalten.

Außerdem wurde ein Verfahren zur Herstellung der Pigmentzubereitungen gefunden, das dadurch gekennzeichnet ist, daß man das Pigment (A) zunächst in wäßriger, zumindest einen Teil

10 des Additivs (C) enthaltender Suspension, gewünschtenfalls nach Zugabe eines Teils oder der Gesamtmenge Pigmentderivat (B) sowie gewünschtenfalls vorheriger oder nachheriger Neutralisation der Suspension mit einer Base, einer Naßzerkleinerung unterwirft und die Suspension dann, gegebenenfalls nach Zugabe der restlichen Menge Pigmentderivat (B) und Additiv (C), trocknet.

15 Weiterhin wurde ein Verfahren zur Einfärbung von hochmolekularen organischen und anorganischen Materialien gefunden, das dadurch gekennzeichnet ist, daß man die Pigmentzubereitungen durch Einröhren oder Schütteln in diese Materialien einträgt.

Schließlich wurde ein Verfahren zur Einfärbung von Kunststoffen gefunden, das dadurch gekennzeichnet ist, daß man die Pigmentzubereitungen durch Extrudieren, Walzen, Kneten oder 20 Mahlen in die Kunststoffe einarbeitet.

Die erfindungsgemäßen Pigmentzubereitungen enthalten als wesentliche Bestandteile Pigment (A), Pigmentderivat (B) und wasserlösliches oberflächenaktives Additiv (C).

Als Komponente (A) enthalten die erfindungsgemäßen Pigmentzubereitungen mindestens ein 25 organisches Pigment. Selbstverständlich können auch Mischungen verschiedener organischer Pigmente enthalten sein. Prinzipiell können auch Mischungen organischer mit anorganischen Pigmenten, insbesondere mit anorganischen Weißpigmenten oder Füllstoffen, enthalten sein.

Die Pigmente (A) liegen in feinteiliger Form vor. Sie haben dementsprechend im allgemeinen mittlere Teilchengrößen von 0,01 bis 5 µm, insbesondere 0,05 bis 3 µm.

Bei den organischen Pigmenten handelt es sich üblicherweise um organische Bunt- und 30 Schwarzpigmente (Farbpigmente). Anorganische Pigmente können ebenfalls Farbpigmente sowie Glanzpigmente und die üblicherweise als Füllstoffe eingesetzten anorganischen Pigmente sein.

6

Im folgenden seien als Beispiele für geeignete organische Farbpigmente genannt:

- Monoazopigmente: C.I. Pigment Brown 25;
C.I. Pigment Orange 5, 13, 36, 38, 64 und 67;
C.I. Pigment Red 1, 2, 3, 4, 5, 8, 9, 12, 17, 22, 23, 31, 48:1,
48:2, 48:3, 48:4, 49, 49:1, 51:1, 52:1, 52:2, 53, 53:1, 53:3,
57:1, 58:2, 58:4, 63, 112, 146, 148, 170, 175, 184, 185, 187,
191:1, 208, 210, 245, 247 und 251;
C.I. Pigment Yellow 1, 3, 62, 65, 73, 74, 97, 120, 151, 154,
168, 181, 183 und 191;
C.I. Pigment Violet 32;
- Disazopigmente: C.I. Pigment Orange 16, 34, 44 und 72;
C.I. Pigment Yellow 12, 13, 14, 16, 17, 81, 83, 106, 113, 126,
127, 155, 174, 176, 180 und 188;
- Disazokondensationspigmente: C.I. Pigment Yellow 93, 95 und 128;
C.I. Pigment Red 144, 166, 214, 220, 221, 242 und 262;
C.I. Pigment Brown 23 und 41;
- Anthanthronpigmente: C.I. Pigment Red 168; i
- Anthrachinonpigmente: C.I. Pigment Yellow 147, 177 und 199;
C.I. Pigment Violet 31;
- Anthrapyrimidinpigmente: C.I. Pigment Yellow 108;
- Chinacridonpigmente: C.I. Pigment Orange 48 und 49;
C.I. Pigment Red 122, 202, 206 und 209;
C.I. Pigment Violet 19;
- Chinophthalonpigmente: C.I. Pigment Yellow 138;
- Diketopyrrolopyrrolpigmente: C.I. Pigment Orange 71, 73 und 81;
C.I. Pigment Red 254, 255, 264, 270 und 272;
- Dioxazinpigmente: C.I. Pigment Violet 23 und 37;
C.I. Pigment Blue 80;
- Flavanthronpigmente: C.I. Pigment Yellow 24;
- Indanthronpigmente: C.I. Pigment Blue 60 und 64;

- Isoindolinpigmente:
 - C.I. Pigmente Orange 61 und 69;
 - C.I. Pigment Red 260;
 - C.I. Pigment Yellow 139 und 185;
- Isoindolinonpigmente:
 - C.I. Pigment Yellow 109, 110 und 173;
- 5 - Isovianthronpigmente:
 - C.I. Pigment Violet 31;
- Metallkomplexpigmente:
 - C.I. Pigment Red 257;
 - C.I. Pigment Yellow 117, 129, 150, 153 und 177;
 - C.I. Pigment Green 8;
- 10 - Perinonpigmente:
 - C.I. Pigment Orange 43;
 - C.I. Pigment Red 194;
- Perylenpigmente:
 - C.I. Pigment Black 31 und 32;
 - C.I. Pigment Red 123, 149, 178, 179, 190 und 224;
 - C.I. Pigment Violet 29;
- 15 - Phthalocyaninpigmente:
 - C.I. Pigment Blue 15, 15:1, 15:2, 15:3, 15:4, 15:6 und 16;
 - C.I. Pigment Green 7 und 36;
- Pyranthronpigmente:
 - C.I. Pigment Orange 51;
 - C.I. Pigment Red 216;
- Pyrazolochinazolonpigmente:
 - C.I. Pigment Orange 67;
 - C.I. Pigment Red 251;
- 20 - Thioindigopigmente:
 - C.I. Pigment Red 88 und 181;
 - C.I. Pigment Violet 38;
- Triarylcarboniumpigmente:
 - C.I. Pigment Blue 1, 61 und 62;
 - C.I. Pigment Green 1;
 - C.I. Pigment Red 81, 81:1 und 169;
 - C.I. Pigment Violet 1, 2, 3 und 27;
- 25 - C.I. Pigment Black 1 (Anilinschwarz);
 - C.I. Pigment Yellow 101 (Aldazingelb);
 - C.I. Pigment Brown 22.

Geeignete anorganische Farbpigmente sind z.B.:

- Weißpigmente: Titandioxid (C.I. Pigment White 6), Zinkweiß, Farbenzinkoxid; Zinksulfid, Lithopone;

- Schwarzpigmente: Eisenoxidschwarz (C.I. Pigment Black), Eisen-Mangan-Schwarz (C.I. Pigment Black 27); Ruß (C.I. Pigment Black 7);

5 - Buntpigmente: Chromoxid, Chromoxidhydratgrün; Chromgrün (C.I. Pigment Green 48); Cobaltgrün (C.I. Pigment Green 50); Ultramarングrün;

Kobaltblau (C.I. Pigment Blue 28 und 26; C.I. Pigment Blue 72); Ultramarinblau; Manganblau;

10 Ultramarinviolett; Kobalt- und Manganviolett;

Eisenoxidrot (C.I. Pigment Red 101); Cadmiumsulfoselenid (C.I. Pigment Red 108); Cersulfid (C.I. Pigment Red 265); Molybdatrot (C.I. Pigment Red 104); Ultramarinrot;

15 Eisenoxidbraun (C.I. Pigment Brown 6 und 7), Mischbraun, Spinell- und Korundphasen (C.I. Pigment Brown 29, 31, 33, 34, 35, 37, 39 und 40), Chromtitangelb (C.I. Pigment Brown 24), Chromorange;

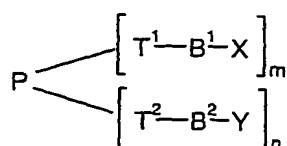
Cersulfid (C.I. Pigment Orange 75);

20 Eisenoxidgelb (C.I. Pigment Yellow 42); Nickeltitangelb (C.I. Pigment Yellow 53; C.I. Pigment Yellow 157, 158, 159, 160, 161, 162, 163, 164 und 189); Chromtitangelb; Spinellphasen (C.I. Pigment Yellow 119); Cadmiumsulfid und Cadmiumzinksulfid (C.I. Pigment Yellow 37 und 35); Chromgelb (C.I. Pigment Yellow 34); Bismutvanadat (C.I. Pigment Yellow 184).

25 Als Beispiele für üblicherweise als Füllstoffe eingesetzte anorganische Pigmente seien transparentes Siliciumdioxid, Quarzmehl, Aluminiumoxid, Aluminiumhydroxid, natürliche Glimmer, natürliche und gefällte Kreide und Bariumsulfat genannt.

Bei den Glanzpigmenten handelt es sich um einphasig oder mehrphasig aufgebaute plättchenförmige Pigmente, deren Farbenspiel durch das Zusammenspiel von Interferenz-, Reflexions- und Absorptionsphänomenen geprägt ist. Als Beispiele seien Aluminiumplättchen und ein- oder 30 mehrfach, insbesondere mit Metalloxiden beschichtete Aluminium-, Eisenoxid- und Glimmerplättchen genannt.

Als Komponente (B) enthalten die erfindungsgem  en festen Pigmentzubereitungen ein Pigmentderivat der eingangs definierten Formel I



5

Die Pigmentderivate I basieren auf dem Grundkörper P eines organischen Pigments, der durch Sulfonsäure- und/oder Carbonsäuregruppen funktionalisiert ist, die entweder direkt oder über Brückenglieder an den Grundkörper gebunden sind. Unter dem Begriff Grundkörper sollen dabei die Pigmente selbst sowie ihre Vorläufer verstanden werden. Pigmentvorläufer kommen insbesondere bei polycyclischen Pigmenten in Betracht. Sie weisen das Ringgerüst des Pigments auf, das Substitutionsmuster des Pigments liegt aber nicht vollständig vor und/oder Funktionalisierungen fehlen. Als Beispiel seien Perylen-3,4-dicarbonsäureimide als Vorläufer der auf Perylen-3,4,9,10-tetracarbonsäuren und deren Diimiden basierenden Perylenpigmente genannt.

Das in der jeweiligen Pigmentzubereitung als Komponente (B) eingesetzte Pigmentderivat I kann denselben Pigmentgrundkörper P aufweisen wie das organische Pigment (A). Die Kombinationsmöglichkeiten werden dabei dadurch begrenzt, daß das farbige Pigmentderivat (B) den koloristischen Eindruck des Pigments (A) im Anwendungsmedium nicht unerwünscht beeinflussen sollte.

Grundsätzlich sind für die Pigmentderivate I die Grundkörper von Pigmenten aus der Reihe der Anthrachinon-, Chinacridon-, Chinophthalon-, Diketopyrrolopyrrol-, Dioxazin-, Flavanthon-, Indanthron-, Isoindolin-, Isoindolinon-, Isoviolanthron-, Perinon-, Perylen-, Phthalocyanin-, Pyranthron-, Pyrazolochinazolon- und Thioindigopigmente bevorzugt. Aufgrund ihrer breiten Einsatzbarkeit sind dabei Pigmentgrundkörper aus der Reihe der Chinophthalon-, Perylen- und Phthalocyaninpigmente besonders bevorzugt. Unter diesen sind wiederum die Pigmentgrundkörper aus der Reihe der Chinophthalon- und Phthalocyaninpigmente ganz besonders bevorzugt. Die chinophthalonbasierenden Pigmentderivate I (insbesondere das im folgenden näher bezeichnete Pigmentderivat Ia) eignen sich besonders für die Kombination mit Gelb-, Orange- und Rotpigmenten, die phthalocyaninbasierenden Pigmentderivate I (vor allem das im folgenden ebenfalls näher bezeichnete Pigmentderivat Ib) sind insbesondere für die Kombination mit Blau-, Grün-, Violett- und Schwarzpigmenten geeignet.

10

Vorzugsweise enthalten die Pigmentderivate I die Sulfonsäure- und/oder Carbonsäuregruppen X bzw. Y direkt an den Pigmentgrundkörper P gebunden, d.h. T¹ und B¹ sowie T² und B² bedeuten alle bevorzugt eine chemische Bindung.

T¹ und T² können jedoch auch Brückenglieder der Formel -CONR¹- oder -SO₂NR¹- (R¹: Wasserstoff; C₁-C₄-Alkyl; Naphthyl oder insbesondere Phenyl, das jeweils durch C₁-C₁₈-Alkyl substituiert sein kann, vorzugsweise aber unsubstituiert ist) bedeuten. Beispiele für besonders geeignete Brückenglieder T¹ und T² sind -CONH-, SO₂NH-, -CON(CH₃)- und -SO₂N(CH₃)-.

Ebenso können B¹ und B² unverzweigte oder verzweigte C₁-C₈-Alkylenreste oder Phenylresten bedeuten. Beispielhaft seien genannt: Methylen, 1,1- und 1,2-Ethylen, 1,1-, 1,2- und 1,3-Propylen und 1,4-, 1,3- und 1,2-Phenyle.

Geeignete Kombinationen der Brückenglieder T und B sind z.B. -CONH-CH₂-, -CON(CH₃)-CH₂-, -CONH-C₂H₄-, -CONH-CH(CH₃)-, -SO₂NH-CH₂-, -SO₂N(CH₃)-CH₂-, -SO₂NH-C₂H₄-, -SO₂NH-CH(CH₃)-, -CONH-1,4-C₆H₄- und -SO₂NH-1,4-C₆H₄-.

Die Sulfonsäure- und/oder Carbonsäuregruppen X bzw. Y können als freie Säure oder als Salz (Ka⁺: Li⁺, Na⁺, K⁺ oder N⁺R²R³R⁴R⁵) vorliegen.

Die Ammoniumsalze können dabei von unsubstituierten Ammoniumionen gebildet werden, vorzugsweise ist jedoch mindestens einer der Reste R², R³, R⁴ und R⁵ von Wasserstoff verschieden.

Geeignete aliphatische Reste R², R³, R⁴ und R⁵ sind dabei C₁-C₃₀-Alkyl- und C₃-C₃₀-Alkenylreste, die unverzweigt oder verzweigt sein können, und C₅-C₆-Cycloalkylreste, die durch C₁-C₂₄-Alkyl, vorzugsweise C₁-C₁₈-Alkyl, substituiert sein können. Als aromatische Reste eignen sich Phenyl und Naphthyl, die jeweils durch C₁-C₂₄-Alkyl oder durch C₂-C₂₄-Alkenyl, insbesondere C₁-C₁₈-Alkyl oder C₂-C₁₈-Alkenyl, substituiert sein können. Weiterhin können die Reste R², R³, R⁴ und R⁵ auch Polyalkylenoxyreste der Formel -[CHR⁶-CHR⁷-O]_x-R⁸ (R⁶, R⁷ und R⁸: unabhängig voneinander Wasserstoff, C₁-C₆-Alkyl; x ≥ 1) sein. Wenn x > 1 ist, kann es sich um homopolymere Reste, also z.B. reine Polyethylenoxy- oder reine Polypropylenoxyreste, oder um copolymeren, die verschiedenen Alkylenoxyeinheiten insbesondere blockweise oder auch statistisch enthaltende Reste, z.B. Polyethylenoxy/Polypropylenoxyreste, handeln.

Bevorzugt sind die aromatischen und besonders bevorzugt die nichtcyclischen aliphatischen Reste R², R³, R⁴ und R⁵.

Ganz besonders geeignete Ammoniumsalze sind Mono-C₈-C₃₀-alkyl- oder -alkenylammoniumsalze, z.B. Lauryl-, Stearyl-, Oleyl- und Talgfeftalkylammoniumsalze, sowie quaternierte Ammoniumsalze, die insgesamt 24 bis 42 C-Atome enthalten, wobei mindestens ein, bevorzugt

11

zwei der Alkyl- und/oder Alkenylreste mindestens 8, vorzugsweise 12, besonders bevorzugt 12 bis 20 C-Atome aufweisen, z.B. Dimethyldodecyl-, Dimethyldioleyl- und Dimethyldistearyl-ammoniumsalze.

Vorzugsweise liegen die Sulfonsäure- und/oder Carbonsäuregruppen X bzw. Y in den Pigment-

5 derivate I nicht in freier Form vor. Wenn sie nicht schon von vornherein zum Salz umgesetzt sind, erfolgt die Salzbildung, insbesondere die Bildung des Natriumsalzes, in der Regel bei der Herstellung der erfindungsgemäßen Pigmentzubereitungen, die in diesem Fall vorzugsweise einen Neutralisationsschritt umfaßt. Hat keine oder nur unvollständige Salzbildung stattgefunden, so können die Säuregruppen bei Einsatz eines nichtionischen oberflächenaktiven Additivs

10 (C), das ein basisches Zentrum, z.B. ein Stickstoffatom, aufweist, selbstverständlich auch mit diesem Additiv unter Salzbildung reagieren. Die erfindungsgemäßen Pigmentzubereitungen enthalten jedoch auch in diesem Fall noch freies Additiv (C), vorzugsweise mindestens 5 Gew.-% freies Additiv (C). Ist das Additiv (C) nicht zur Salzbildung befähigt, können die Sulfonsäure- und/oder Carbonsäuregruppen auch als freie Säure vorliegen.

15 Häufig werden also Mischungen verschiedener Salze vorliegen. Wenn dies der Fall ist, sollten die bevorzugten Natrium- und/oder Ammoniumsalze (insbesondere die oben explizit genannten Ammoniumsalze) zumindest einen hohen Anteil an diesen Mischungen ausmachen.

Die Pigmentderivate I können 1 bis 4 Säuregruppen enthalten. Abhängig vom Pigmentgrund-

körper P, z.B. bei einem Phthalocyaninrest P, können die Pigmentderivate I statistische

20 Mischungen verschieden stark substituierter Moleküle darstellen, so daß der Mittelwert der Summe m + n eine gebrochene Zahl sein kann.

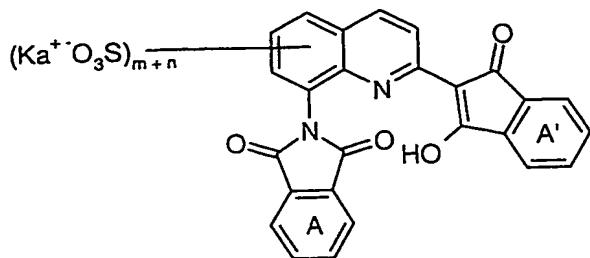
Vorzugsweise enthalten die Pigmentderivate I ausschließlich Sulfonsäuregruppen. Dabei hat sich ein Substitutionsgrad (m + n) von 1 bis 3, vor allem 1 bis 2, als besonders vorteilhaft erwiesen. Liegen die Sulfonsäuregruppen in Form eines Ammoniumsalzes (m) und gegebenen-

falls Natriumsalzes oder als freie Säure (n) vor, so beträgt m vorzugsweise 1 bis 1,8 und n 0 bis 0,2.

Als Beispiele für besonders geeignete Pigmentderivate I seien genannt:

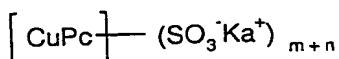
Chinophthalonsulfonsäuren der Formel Ia

12



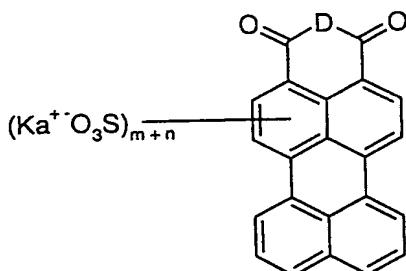
Ia

Kupferphthalocyaninsulfonsäuren der Formel Ib



Ib

Perylensulfonsäuren der Formel Ic



Ic

5

Die Variablen Ka^+ und $m + n$ haben dabei die eingangs definierte Bedeutung, wobei Ka vorzugsweise für Na^+ oder $\text{N}^+ \text{R}^2 \text{R}^3 \text{R}^4 \text{R}^5$ (insbesondere mit den oben ausgeführten bevorzugten Kombinationen der Reste R^2 bis R^5) steht. Die Summe $m + n$ bedeutet bei den Verbindungen Ia und Ic insbesondere 1, wobei die Sulfonsäuregruppen bei den Verbindungen Ia bevorzugt in 6-Position und bei den Verbindungen Ic bevorzugt in 9-Position steht.

10

Die Ringe A und A' in Formel Ia können gleich oder verschieden sein und durch jeweils 1 bis 4 Chlor- und/oder Fluoratome substituiert sein. Vorzugsweise tragen beide Ringe 4 Chloratome.

15

Die Variable D steht für $-\text{O}-$ oder $-\text{NR}^9-$, wobei R^9 Wasserstoff, $\text{C}_1\text{-C}_4$ -Alkyl oder Phenyl, das durch $\text{C}_1\text{-C}_4$ -Alkyl, $\text{C}_1\text{-C}_4$ -Alkoxy und/oder Phenylazo substituiert sein kann, bedeutet. Bevorzugt steht R^9 für Wasserstoff, Methyl, 4-Ethoxyphenyl, 3,5-Dimethylphenyl oder 4-Phenylazophenyl.

Ganz besonders bevorzugte Komponenten (B) sind die Pigmentderivate Ia und Ib mit den als bevorzugt angegebenen Bedeutungen der Variablen, wobei die Pigmentderivate Ia vorzugsweise als Natriumsalze vorliegen und die Pigmentderivate Ib sowohl als Natrium- als auch als Ammoniumsalze vorliegen können.

Die Pigmentderivate I sind bekannt und können nach bekannten Verfahren hergestellt werden.

Die erfindungsgemäßen Pigmentzubereitungen enthalten 0,1 bis 15 Gew.-%, insbesondere 0,5 bis 10 Gew.-%, der Komponente (B). Handelt es sich bei der Komponente (B) um die Pigmentderivate Ia, so beträgt ihr Anteil vorzugsweise 0,1 bis 5 Gew.-%, vor allem 0,5 bis

5 4 Gew.-%. Bei den Pigmentderivaten Ib sind Mengen von 2 bis 10 Gew.-%, insbesondere von 3 bis 8 Gew.-%, bevorzugt. Der Gehalt an Pigmentderivaten Ic liegt vorzugsweise bei 0,1 bis 5 Gew.-%, vor allem bei 0,5 bis 3 Gew.-%.

Als Komponente (C) enthalten die erfindungsgemäßen Pigmentzubereitungen mindestens ein oberflächenaktives Additiv. Dabei kann es sich um ein nichtionisches Additiv auf der Basis von 10 Polyethern, die keine primären Aminogruppen enthalten, oder um ein anionisches Additiv auf der Basis der sauren Phosphorsäure-, Phosphonsäure-, Schwefelsäure- und/oder Sulfonsäure-ester dieser Polyether und der Salze dieser Ester sowie von Alkyl- und Alkylarylsulfonsäuren, ihren Salzen und ihren Kondensationsprodukten mit Formaldehyd handeln. Selbstverständlich können auch Mischungen verschiedener nichtionischer oberflächenaktiver Additive, Mischungen 15 verschiedener anionischer oberflächenaktiver Additive oder auch Mischungen von nichtionischen und anionischen oberflächenaktiven Additiven in den erfindungsgemäßen Pigmentzubereitungen enthalten sein.

Insbesondere für den Einsatz in wasserbasierenden Anwendungsmedien sind wasserlösliche Additive (C) besonders geeignet. Dabei sind Additive (C), von denen mindestens 5 gew.-%ige, 20 vor allem mindestens 10 gew.-%ige wäßrige Lösungen hergestellt werden können, bevorzugt.

Bei den den Additiven (C) zugrundeliegenden Polyethern handelt es sich insbesondere um Polyalkylenoxide, insbesondere Alkylenoxidblockcopolymere, oder Umsetzungsprodukte von Alkylenoxiden mit Alkoholen, Aminen, aliphatischen Carbonsäuren und Carbonsäureamiden. Erfindungsgemäß soll dabei unter dem Begriff Alkylenoxid auch arylsubstituiertes Alkylenoxid, 25 insbesondere phenylsubstituiertes Ethylenoxid, verstanden werden.

Neben den ungemischten Polyalkylenoxiden, bevorzugt C₂-C₄-Alkylenoxiden und phenylsubstituierten C₂-C₄-Alkylenoxiden, insbesondere Polyethylenoxiden, Polypropylenoxiden und Poly(phenylethylenoxiden), sind vor allem Blockcopolymere, insbesondere Polypropylenoxid- und Polyethylenoxidblöcke oder Poly(phenylethylenoxid)- und Polyethylenoxidblöcke aufweisende 30 Polymere, und auch statistische Copolymere dieser Alkylenoxide geeignet.

Diese Polyalkylenoxide können durch Polyaddition der Alkylenoxide an Startermoleküle, wie an gesättigte oder ungesättigte aliphatische und aromatische Alkohole, gesättigte oder ungesättigte aliphatische und aromatische Amine, gesättigte oder ungesättigte aliphatische Carbonsäuren

und Carbonsäureamide hergestellt werden. Üblicherweise werden 1 bis 300 mol, bevorzugt 3 bis 150 mol, Alkylenoxid je mol Startermolekül eingesetzt.

Geeignete aliphatische Alkohole enthalten dabei in der Regel 6 bis 26 C-Atome, bevorzugt 8 bis 18 C-Atome, und können unverzweigt, verzweigt oder cyclisch aufgebaut sein. Als Beispiele 5 seien Octanol, Nonanol, Decanol, Isodecanol, Undecanol, Dodecanol, 2-Butyloctanol, Tridecanol, Isotridecanol, Tetradeanol, Pentadecanol, Hexadecanol (Cetylalkohol), 2-Hexyldecanol, Heptadecanol, Octadecanol (Stearylalkohol), 2-Heptylundecanol, 2-Octyldecanol, 2-Nonyltri- 10 decanol, 2-Decyltetradecanol, Oleylalkohol und 9-Octadecenol sowie auch Mischungen dieser Alkohole, wie C₈/C₁₀-, C₁₃/C₁₅- und C₁₆/C₁₈-Alkohole, und Cyclopentanol und Cyclohexanol genannt. Von besonderem Interesse sind die gesättigten und ungesättigten Fettalkohole, die durch Fettspaltung und Reduktion aus natürlichen Rohstoffen gewonnen werden, und die synthetischen Fettalkohole aus der Oxsynthese. Die Alkylenoxidaddukte an diese Alkohole weisen üblicherweise mittlere Molekulargewichte M_n von 200 bis 5000 auf.

Als Beispiele für die obengenannten aromatischen Alkohole seien neben und α- und β-Naphthol 15 und deren C₁-C₄-Alkylderivaten insbesondere Phenol, seine C₁-C₁₂-Alkylderivate, wie Hexylphenol, Heptylphenol, Octylphenol, Nonylphenol, Isononylphenol, Undecylphenol, Dodecylphenol, Di- und Tributylphenol und Dinonylphenol, und seine Arylalkylderivate, vor allem seine Hydroxyphenylmethylderivate, deren Methylgruppe durch zwei C₁-C₈-Alkylreste substituiert sein kann, vorzugsweise jedoch 2 Methylreste trägt (Bisphenol A).

20 Geeignete aliphatische Amine entsprechen den oben aufgeführten aliphatischen Alkoholen. Besondere Bedeutung haben auch hier die gesättigten und ungesättigten Fettamine, die vorzugsweise 14 bis 20 C-Atome aufweisen. Als aromatische Amine seien beispielsweise Anilin und seine Derivate genannt.

Als aliphatische Carbonsäuren eignen sich insbesondere gesättigte und ungesättigte Fettsäuren, die bevorzugt 14 bis 20 C-Atome enthalten, und hydrierte, teilhydrierte und unhydrierte Harzsäuren sowie auch mehrwertige Carbonsäuren, z.B. Dicarbonsäuren, wie Maleinsäure. 25

Geeignete Carbonsäureamide leiten sich von diesen Carbonsäuren ab.

Neben den Alkylenoxidaddukten an die einwertigen Alkohole und Amine sind die Alkylenoxidaddukte an mindestens bifunktionelle Amine und Alkohole von ganz besonderem Interesse.

30 Als mindestens bifunktionelle Amine sind zwei- bis fünfwertige Amine bevorzugt, die insbesondere der Formel H₂N-(R¹⁰-NR¹¹)_p-H (R¹⁰: C₂-C₆-Alkylen; R¹¹: Wasserstoff oder C₁-C₆-Alkyl; p: 1 bis 5) entsprechen. Im einzelnen seien beispielhaft genannt: Ethyleniamin, Diethylentriamin, Triethylentetramin, Tetraethylenpentamin, Propyleniamin-1,3, Dipropylentriamin, 3-Amino-

15

1-ethylenaminopropan, Hexamethylendiamin, Dihexamethylentriamin, 1,6-Bis-(3-aminopropylamino)hexan und N-Methyldipropylentriamin, wobei Hexamethylendiamin und Diethylentriamin besonders bevorzugt sind und Ethylenediamin ganz besonders bevorzugt ist.

Vorzugsweise werden diese Amine zunächst mit Propylenoxid und anschließend mit Ethylenoxid 5 umgesetzt. Der Gehalt der Blockcopolymere an Ethylenoxid liegt üblicherweise bei etwa 10 bis 90 Gew.-%.

Die Blockcopolymere auf Basis mehrwertiger Amine weisen in der Regel mittlere Molekulargewichte M_n von 1000 bis 40 000, vorzugsweise von 1500 bis 30 000, auf.

Als mindestens bifunktionelle Alkohole sind zwei- bis fünfwertige Alkohole bevorzugt. Beispielsweise 10 seien C₂-C₆-Alkylenglykole und die entsprechenden Di- und Polyalkylenglykole, wie Ethylenglykol, Propylenglykol-1,2 und -1,3, Butylenglykol-1,2 und -1,4, Hexylenglykol-1,6, Dipropylenglykol und Polyethylenglykol, Glycerin und Pentaerythrit genannt, wobei Ethylenglykol und Polyethylenglykol besonders bevorzugt und Propylenglykol und Dipropylenglykol ganz besonders bevorzugt sind.

15 Besonders bevorzugte Alkylenoxidaddukte an mindestens bifunktionelle Alkohole weisen einen zentralen Polypropylenoxidblock auf, gehen also von einem Propylenglykol oder Polypropylenglykol aus, das zunächst mit weiterem Propylenoxid und dann mit Ethylenoxid umgesetzt wird. Der Gehalt der Blockcopolymere an Ethylenoxid liegt üblicherweise bei 10 bis 90 Gew.-%.

20 Die Blockcopolymere auf Basis mehrwertiger Alkohole weisen im allgemeinen mittlere Molekulargewichte M_n von 1000 bis 20 000, vorzugsweise von 1000 bis 15 000, auf.

Derartige Alkylenoxidblockcopolymere sind bekannt und im Handel z.B. unter den Namen Triton® und Pluronic® (BASF) erhältlich.

25 Eine wichtige Gruppe anionischer oberflächenaktiver Additive (C) bilden die Phosphate, Phosphonate, Sulfate und Sulfonate der nichtionischen Polyether, wobei die Phosphate und Sulfate bevorzugt sind.

Diese können durch Umsetzung mit Phosphorsäure, Phosphorpentoxid und Phosphonsäure bzw. Schwefelsäure und Sulfinsäure in die Phosphorsäuremono- oder -diester und Phosphonäureester bzw. die Schwefelsäuremonoester und Sulfinsäureester überführt werden. Diese sauren Ester liegen bevorzugt in Form wasserlöslicher Salze, insbesondere als Alkalimetallsalze, vor allem Natriumsalze, und Ammoniumsalze vor, sie können jedoch auch in Form der freien Säuren eingesetzt werden.

Bevorzugte Phosphate und Phosphonate leiten sich vor allem von alkoxylierten, insbesondere ethoxylierten, Fett- und Oxoalkoholen, Alkylphenolen, Fettaminen, Fettsäuren und Harzsäuren ab, bevorzugte Sulfate und Sulfonate basieren insbesondere auf alkoxylierten, vor allem ethoxylierten, Fettalkoholen, Alkylphenolen und Aminen, auch mehrwertigen Aminen.

5 Eine weitere wichtige Gruppe anionischer oberflächenaktiver Additive (C) bilden aromatische Sulfonate, wie p-C₈-C₂₀-Alkylbenzolsulfonate, Di-(C₁-C₈-alkyl)naphthalinsulfonate und Kondensationsprodukte von Naphthalinsulfonsäuren mit Formaldehyd, und aliphatische Sulfonate, wie C₁₂-C₁₈-Alkansulfonate, α -Sulfofettsäure-C₂-C₈-alkylester, Sulfobernsteinsäureester und Alkoxy-, Acyloxy- und Acylaminoalkansulfonate, die ebenfalls bevorzugt in Form ihrer wasserlöslichen

10 Natriumsalze eingesetzt werden.

Bevorzugt sind dabei die Arylsulfonate, wobei die Di-(C₁-C₈-alkyl)naphthalinsulfonate besonders bevorzugt sind. Ganz besonders bevorzugt sind Diisobutyl- und Diisopropynaphthalinsulfonat.

Derartige anionische oberflächenaktive Additive sind bekannt und im Handel z.B. unter den Namen Crodafos® (Croda), Rhodafac® (Rhodia), Maphos® (BASF), Texapon® (Cognis), Empicol® (Albright & Wilson), Matexil® (ICI), Soprophor® (Rhodia), Lutensit® (BASF), Nekal® (BASF) und Tamol® (BASF) erhältlich.

Die erfindungsgemäßen Pigmentzubereitungen enthalten 14,9 bis 34,9 Gew.-%, vorzugsweise 17 bis 25 Gew.-%, des oberflächenaktiven Additivs (C). Wie bereits erwähnt, kann sich ein nichtionisches Additiv (C) mit zur Salzbildung befähigtem basischen Zentrum mit nichtneutralisiertem Pigmentderivat (B) zum Salz umsetzen. In diesem Fall ist darauf zu achten, daß die Pigmentzubereitung noch freies Additiv (nichtionisches und/oder anionisches Additiv (C)) enthält. Bevorzugt liegen mindestens 5 Gew.-% Additiv (C) in freier Form vor.

Die erfindungsgemäßen Pigmentzubereitungen können nur nichtionisches Additiv (C), nur anionisches Additiv (C) oder Mischungen von nichtionischem und anionischem Additiv (C) enthalten. Beispielsweise können anionische Additive auf Basis der bevorzugten Phosphorsäure- und Schwefelsäureester nichtionischer Polyether in reiner Form oder in Mischungen mit nichtionischen und/oder weiteren anionischen Additiven (C) eingesetzt werden. Der Anteil der Ester an diesen Mischungen kann dabei 5 bis 90 Gew.-% betragen. Auf Arylsulfonaten basierende anionische Additive (C) kommen vorzugsweise in Mischung mit nichtionischen und/oder weiteren anionischen Additiven (C) zum Einsatz, wobei ihr Anteil an den Mischungen in der Regel bei 5 bis 20 Gew.-% liegt.

Die erfindungsgemäßen Pigmentzubereitungen können vorteilhaft nach dem ebenfalls erfindungsgemäßen Herstellungsverfahren erhalten werden, indem man das Pigment (A) zunächst in wässriger, zumindest eine Teilmenge, vorzugsweise aber die Gesamtmenge Additiv (C) ent-

haltender Suspension einer Naßzerkleinerung unterwirft und die Suspension dann, gegebenenfalls nach Zugabe der restlichen Menge Additiv (C), trocknet.

Das Pigmentderivat (B) kann man der Suspension dabei vor, während oder nach der Naßzerkleinerung, gewünschtenfalls auch zu verschiedenen Zeitpunkten in Teilmengen, zusetzen. Be-

5 vorzugt gibt man zumindest eine Teilmenge, vorzugsweise aber die Gesamtmenge des Pig-
mentderivats (B) vor der Naßzerkleinerung zu. Man kann auch so verfahren, daß man einer
Suspension des Pigmente (A) das Pigmentderivat (B) zusetzt, das mit dem Pigmentderivat (B)
belegte Pigment abfiltriert und den feuchten Preßkuchen, gegebenenfalls nach teilweiser oder
völliger Trocknung, der Naßzerkleinerung zuführt.

10 Das Pigment (A) kann bei dem erfindungsgemäßen Verfahren als trockenes Pulver oder in
Form eines Preßkuchens eingesetzt werden. Bei dem eingesetzten Pigment (A) handelt es sich
bevorzugt um ein gefinishtes Produkt, d.h. die Primärkorngröße des Pigments ist bereits auf den
für die Anwendung gewünschten Wert eingestellt. Dieser Pigmentfinish, der auch in Gegenwart
des Pigmentderivats (B) durchgeführt werden kann, muß insbesondere bei organischen Pig-
15 menten durchgeführt werden, da die bei der Pigmentsynthese anfallende Rohware nicht für die
Anwendung geeignet ist. Da das gefinishte Pigment (A) bei der Trocknung bzw. auf dem Filter-
aggregat üblicherweise wieder reagglomiert, wird es in wäßriger Suspension einer Naß-
zerkleinerung, z.B. einer Mahlung in einer Rührwerkskugelmühle, unterzogen.

Die Naßzerkleinerung kann bei verschiedenen pH-Werten durchgeführt werden. Für die Trock-

20 nung sollte die Suspension jedoch einen pH-Wert von annähernd 7 aufweisen, also neutralisiert
sein. In der Regel (insbesondere bei Einsatz der Pigmentderivate (B) in Form der freien Säure)
wird hierzu die Zugabe einer Base, insbesondere von Natronlauge, vor oder nach der Naß-
zerkleinerung erforderlich sein. Vorzugsweise wird die Base jedoch vor der Naßzerkleinerung
zugegeben.

25 In Abhängigkeit von der gewählten Trocknungsart - Sprühgranulierung und Wirbelschichttrock-
nung, Sprühtrocknung, Trocknung im Schaufeltrockner, Eindampfen und anschließende Zer-
kleinerung - kann die Teilchengröße der erfindungsgemäßen Pigmentzubereitungen gezielt ge-
steuert werden. Es kann dabei sowohl an der Luft als auch unter Inertgas, bevorzugt Stickstoff,
gearbeitet werden.

30 Bei Sprüh- und Wirbelschichtgranulierung können grobteilige Granulate mit mittleren Korngrö-
ßen von 50 bis 5000 µm, insbesondere 100 bis 1000 µm, erhalten werden. Durch Sprühtrock-
nung werden üblicherweise Granulate mit mittleren Korngrößen < 20 µm erhalten. Feinteilige
Zubereitungen können bei der Trocknung im Schaufeltrockner und beim Eindampfen mit an-
schließender Mahlung erhalten werden. Vorzugsweise liegen die erfindungsgemäßen Pigment-
zubereitungen jedoch in Granulatform vor.

35

Die Sprühgranulierung führt man vorzugsweise in einem Sprühturm mit Einstoffdüse durch. Die Suspension wird hier in Form größerer Tropfen versprüht, wobei das Wasser verdampft. Das Additiv (C) schmilzt bei den Trocknungstemperaturen auf und führt so zur Bildung eines weitgehend kugelförmigen Granulats mit besonders glatter Oberfläche (BET-Werte von in der Regel 5 $\leq 15 \text{ m}^2/\text{g}$, insbesondere von $\leq 10 \text{ m}^2/\text{g}$).

Die Gaseintrittstemperatur im Sprühturm liegt im allgemeinen bei 180 bis 300°C, bevorzugt bei 150 bis 300°C. Die Gasaustrittstemperatur beträgt in der Regel 70 bis 150°C, vorzugsweise 70 bis 130°C.

Die Restfeuchte des erhaltenen Pigmentgranulats liegt bevorzugt bei < 2 Gew.-%.

10 Die erfindungsgemäßen Pigmentzubereitungen zeichnen sich bei der Anwendung durch ihre hervorragenden, den flüssigen Pigmentpräparationen vergleichbaren, koloristischen Eigenschaften, insbesondere ihre Farbstärke und Brillanz, ihren Farbton und ihr Deckvermögen, und vor allem durch ihr Stir-in-Verhalten aus, d.h. sie können mit sehr geringem Energieeintrag durch einfaches Einrühren oder Schütteln in den Anwendungsmedien verteilt werden. Dies gilt insbesondere für die grobteiligen Pigmentgranulate, die die bevorzugte Ausführungsform der erfindungsgemäßen Pigmentzubereitungen darstellen.

15 Im Vergleich zu flüssigen Pigmentpräparationen weisen die erfindungsgemäßen Pigmentzubereitungen zudem folgende Vorteile auf: Sie haben einen höheren Pigmentgehalt. Während flüssige Präparationen bei der Lagerung zu Viskositätsänderungen neigen und mit Konservierungsmitteln und Mitteln zur Erhöhung der Gefrier- und/oder Eintrocknungsbeständigkeit versetzt werden müssen, zeigen die erfindungsgemäßen Pigmentzubereitungen sehr gute Lagerstabilität. Sie sind hinsichtlich Verpackung, Lagerung und Transport wirtschaftlich und ökologisch vorteilhaft. Da sie lösungsmittelfrei sind, weisen sie höhere Flexibilität in der Anwendung auf.

20 25 Die erfindungsgemäßen Pigmentzubereitungen in Granulatform zeichnen sich durch ausgezeichnete Abriebfestigkeit, geringe Kompaktierungs- bzw. Verklumpungsneigung, gleichmäßige Kornverteilung, gute Schütt-, Riesel- und Dosierfähigkeit sowie Staubfreiheit bei Handling und Applikation aus.

30 Die erfindungsgemäßen Pigmentzubereitungen eignen sich hervorragend zur Einfärbung von hochmolekularen organischen und anorganischen Materialien jeglicher Art. Flüssige Anwendungsmedien können dabei auch rein wässrig sein, Mischungen von Wasser und organischen Lösungsmitteln, z.B. Alkoholen, enthalten oder nur auf organischen Lösungsmitteln, wie Alkoholen, Glykolethern, Ketonen, z.B. Methylethyketon, Amiden, z.B. N-Methylpyrrolidon und Dimethylformamid, Estern, z.B. Essigsäureethyl- und -butylester und Methoxypropylacetat, aromatischen oder aliphatischen Kohlenwasserstoffen, z.B. Xylool, Mineralöl und Benzin, basieren.

Gewünschtenfalls können die Zubereitungen zunächst in ein mit dem jeweiligen Anwendungsmedium verträgliches Lösungsmittel eingerührt werden, was wiederum mit sehr geringem Energieeintrag möglich ist, und dann in dieses Anwendungsmedium eingetragen werden. So können z.B. Aufschlämmungen von Pigmentzubereitungen in Glykolen oder sonstigen in der Lackindustrie üblichen Lösungsmitteln, wie Methoxypropylacetat, verwendet werden, um auf wäßrige Systeme abgestimmte Pigmentzubereitungen mit kohlenwasserstoffbasierten Systemen oder Systemen auf Nitrocellulosebasis verträglich zu machen.

Als Beispiele für Materialien, die mit den erfindungsgemäßen Pigmentzubereitungen eingefärbt werden können, seien genannt: Lacke, z.B. Bautenlacke, Industrielacke, Fahrzeuglacke, strahlungshärtbare Lacke; Anstrichmittel, sowohl für den Bautenaußen- als auch -innenbereich, z.B.

10 Holzanstrichmittel, Kalkfarben, Leimfarben, Dispersionsfarben; Druckfarben, z.B. Offsetdruckfarben, Flexodruckfarben, Toluoltiefdruckfarben, Textildruckfarben, strahlungshärtbare Druckfarben; Tinten, auch Ink-Jet-Tinten; Colorfilter; Baustoffe (üblicherweise wird erst nach trockenem Vermischen von Baustoff und Pigmentgranulat Wasser zugesetzt), z.B. Silikatputzsysteme, Zement, Beton, Mörtel, Gips; Asphalt, Dichtungsmassen; cellulosehaltige Materialien, z.B. Papier, Pappe, Karton, Holz und Holzwerkstoffe, die lackiert oder anderweitig beschichtet sein können; Klebstoffe; filmbildende polymere Schutzkolloide, wie sie beispielsweise in der Pharma-industrie verwendet werden; kosmetische Artikel; Detergentien.

20 Besonders vorteilhaft können die erfindungsgemäßen Pigmentzubereitungen als Mischkomponenten in Farbmisch- oder Abtönsystemen eingesetzt werden. Aufgrund ihres Stir-in-Verhaltens können sie dabei direkt als Feststoff zum Einsatz kommen. Gewünschtenfalls können sie jedoch auch zunächst in Abtönfarben (Farben mit hohem Feststoffgehalt, "HS-Farben") oder noch höher pigmentierte Abtönpasten überführt werden, die dann die Komponenten des Mischsystems darstellen. Die Einstellung des gewünschten Farbtöns und damit die Mischung der Farbkomponenten kann visuell über ein System von Farbkarten in möglichst vielen Farbtonabstufungen, die auf Farbstandards, wie RAL, BS und NCS, basieren, erfolgen oder bevorzugt computergesteuert vorgenommen werden, wodurch eine unbegrenzte Anzahl von Farbtönen zugänglich ist ("computer color matching").

25 Die erfindungsgemäßen Pigmentzubereitungen sind auch hervorragend zur Einfärbung von

30 Kunststoffen geeignet. Beispielhaft seien hier folgende Kunststoffklassen und Kunststofftypen genannt:

- abgewandelte Naturstoffe:

Duroplaste, z.B. Casein-Kunststoffe; Thermoplaste, z.B. Cellulosenitrat, Celluloseacetat, Cellulosemischester und Celluloseether;

- synthetische Kunststoffe:

Polykondensate: Duroplaste, z.B. Phenolharz, Harnstoffharz, Thioharnstoffharz, Melaminharz, ungesättigtes Polyesterharz, Allylharz, Silicon, Polyimid und Polybenzimidazol;
Thermoplaste, z.B. Polyamid, Polycarbonat, Polyester, Polyphenylenoxid, Polysulfon und Polyvinylacetal;

5 Polymerisate: Thermoplaste, z.B. Polyolefine, wie Polyethylen, Polypropylen, Poly-1-buten und Poly-4-methyl-1-penten, Ionomere, Polyvinylchlorid, Polyvinylidenchlorid, Polymethylmethacrylat, Polyacrylnitril, Polystyrol, Polyacetal, Fluorkunststoffe, Polyvinylalkohol, Polyvinylacetat und Poly-p-xylylen sowie Copolymerne, wie Ethylen/Vinylacetat-Copolymerne, Styrol/Acrylnitril-Copolymerne, Acrylnitril/Butadien/Styrol-Copolymerne, Polyethylenglykoterephthalat und Polybutylenglykoterephthalat;

10 Polyaddukte: Duroplaste, z.B. Epoxidharz und vernetzte Polyurethane; Thermoplaste, z.B. lineare Polyurethane und chlorierte Polyether.

Die Kunststoffe können vorteilhaft unter geringem Energieeintrag, z.B. durch gemeinsames
15 Extrudieren (vorzugsweise mit einem Ein- oder Zweischneckenextruder), Walzen, Kneten oder Mahlen, mit den erfindungsgemäßen Pigmentzubereitungen eingefärbt werden. Sie können dabei als plastische Massen oder Schmelzen vorliegen und zu Kunststoffformkörpern, Folien und Fasern verarbeitet werden.

20 Die erfindungsgemäßen Pigmentzubereitungen zeichnen sich auch bei der Kunststoffeinfärbung durch insgesamt vorteilhafte Anwendungseigenschaften, vor allem gute koloristische Eigenschaften, insbesondere hohe Farbstärke und Brillanz, und die guten rheologischen Eigenschaften der mit ihnen eingefärbten Kunststoffe, insbesondere niedrige Druckfilterwerte (hohe Filterstandszeiten) und gute Verspinnbarkeit, aus.

Beispiele

25 Herstellung und Prüfung von erfindungsgemäßen Pigmentzubereitungen in Granulatform

Die Herstellung der Pigmentzubereitungen erfolgte, indem eine Suspension von x kg gefinish-tem Pigment (A), y kg Pigmentderivat (B) und z kg gegebenenfalls mehrerer Additive (C) in 150 kg Wasser, erforderlichenfalls durch Zugabe von 25 gew.-%iger Natronlauge auf einen pH-Wert von 7 eingestellt, in einer Kugelmühle auf einen d_{50} -Wert von < 1 μm gemahlen und dann 30 in einem Sprühturm mit Einstoffdüse (Gaseintrittstemperatur 165°C, Gasaustrittstemperatur 70°C) sprühgranuliert wurde.

In den Beispielen 39 bis 41 wurde das Pigment (A) zunächst in wässriger Suspension bei einem pH-Wert von 8 mit dem Pigmentderivat (B) belegt, das belegte Pigment wurde abfiltriert, und der Preßkuchen dann (in Beispiel 41 nach vorheriger Trocknung) der Mahlung in Gegenwart des Additivs (C) zugeführt.

5 Die Bestimmung der Farbstärke der Pigmentgranulate erfolgte farbmetrisch in der Weißaufhelling (Angabe der Färbeäquivalente FAE, DIN 55986) in einer wasserbasierenden Dispersionsfarbe. Dazu wurde eine Mischung von jeweils 1,25 g Pigmentgranulat und 50 g eines wasserbasierenden Prüfbinders auf Styrol/Acrylatbasis mit einem Weißpigmentgehalt von 16,4 Gew.-% (TiO₂, Kronos 2043) (Prüfbinder 00-1067, BASF) in einem 150 ml-Kunststoffbecher mit einem 10

Schnellrührer 3 min bei 1500 U/min homogenisiert. Die erhaltene Farbe wurde dann mit einer 100 µm-Spiralrakel auf schwarz/weißen Prüfkarton aufgezogen und 30 min getrocknet.

Den jeweils analogen Dispersionsfarben, die mit handelsüblichen wässrigen Präparationen der Pigmente hergestellt wurden, wurde der FAE-Wert 100 (Standard) zugeordnet. FAE-Werte < 100 bedeuten eine höhere Farbstärke als beim Standard, FAE-Werte > 100 entsprechend einer 15 kleinere Farbstärke.

Die erhaltenen Pigmentgranulate zeigten hervorragende Lagerstabilität.

In der folgenden Tabelle sind die Zusammensetzungen der hergestellten Pigmentzubereitungen sowie die jeweils erhaltenen FAE-Werte aufgeführt.

Als Pigmentderivate (B) wurden dabei eingesetzt:

20 B1: Chinophthalonsulfonsäure (Ia) (WO-A-02/00643, Beispiel 1)
B2: CuPc-Sulfonsäure (Ib) mit einem Substitutionsgrad von ca. 1,4
B3: CuPc-Sulfonsäure (Ib) mit einem Substitutionsgrad von ca. 1,7
B4: Monolaurylammoniumsalz einer CuPc-Sulfonsäure (Ib) mit einem Substitutionsgrad von ca. 1,4 (analog GB-A-1 508 576, Agens A)
25 B5: Dimethyldistearylammnoniumsalz einer CuPc-Sulfonsäure (Ib) mit einem Substitutionsgrad von ca. 1,4 (analog GB-A-1 508 576, Agens B)
B6: Umsetzungsprodukt einer CuPc-Sulfonsäure mit einem Substitutionsgrad von ca. 1,7 mit 0,6 mol Laurylammoniumchlorid
B7: Perylen-3,4-dicarbonsäureimid-9-sulfonsäure (EP-A-636 666, Derivat b2)

30 Als Additive (C) wurden dabei eingesetzt:

C1: Ethoxylierter C₁₃/C₁₅-Oxoalkohol mit einem durchschnittlichen Ethoxylierungsgrad von 30
C2: Ethoxylierter linearer gesättigter C₁₆/C₁₈-Fettalkohol mit einem durchschnittlichen Ethoxylierungsgrad von 25

22

C3: Ethoxylierter linearer gesättigter C₁₆/C₁₈-Fettalkohol mit einem durchschnittlichen Ethoxylierungsgrad von 50

C4: Blockcopolymer auf Basis Ethylen diamin/Propylenoxid/Ethylenoxid mit einem Ethylenoxidgehalt von 40 Gew.-% und einem mittleren Molekulargewicht M_n von 12 000

5 C5: Blockcopolymer auf Basis Ethylen diamin/Propylenoxid/Ethylenoxid mit einem Ethylenoxidgehalt von 40 Gew.-% und einem mittleren Molekulargewicht M_n von 6700

C6: Ethoxylierter gesättigter Isotridecylalkohol mit einem durchschnittlichen Ethoxylierungsgrad von 20

10 C7: Propylenoxid/Ethylenoxid-Copolymer mit zentralem Polypropylenoxidblock, einem Ethylenoxidgehalt von 50 Gew.-% und einem mittleren Molekulargewicht M_n von 6500

C8: Ethoxyliertes Bisphenol A mit einem durchschnittlichen Ethoxylierungsgrad von 7

C9: Natriumsalz eines halbsulfatierten ethoxylierten tetraphenylethylsubstituierten Bisphenols A (70 mol EO/mol Bisphenol A) (US-A-4 218 218, Dispergiermittel 13)

C10: Saurer Phosphorsäureester auf Basis eines zunächst propoxylierten und dann ethoxylierten C₈/C₁₀-Oxoalkohols (12 mol PO und 6 mol EO/mol Oxoalkohol)

C11: Diisobutylnaphthalinsulfonsäure-Natriumsalz

Tabelle

Bsp.	Pigment		Pigmentderivat		Additive					FAE
	(A)	x kg	(B)	y kg	(C)	z' kg	(C)	z" kg	(C)	
1	P.R. 112	75,0	B1	2,0	C1	23,0				100
2	P.R. 112	75,0	B1	2,0	C2	23,0				107
3	P.R. 112	75,0	B1	2,0	C3	23,0				101
4	P.R. 112	78,0	B1	2,0	C4	10,0	C6	10,0		103
5	P.R. 112	75,0	B1	2,0	C4	23,0				104
6	P.R. 112	75,0	B1	2,0	C7	23,0				97
7	P.R. 112	74,0	B1	3,0	C7	23,0				99
8	P.R. 112	73,0	B1	2,0	C9	25,0				98
9	P.R. 112	73,0	B1	2,0	C6	10,0	C4	15,0		105
10	P.R. 112	76,0	B1	4,0	C6	10,0	C4	10,0		101
11	P.R. 112	75,0	B1	2,0	C6	23,0				99
12	P.R. 112	77,0	B7	3,0	C4	20,0				102
13	P.Y. 74	73,1	B1	1,5	C1	22,9	C11	2,6		80

14	P.Y. 74	76,4	B1	1,6	C1	20,0	C9	2,0				98
15	P.Y. 74	73,5	B1	1,5	C2	25,0						98
16	P.Y. 74	75,9	B1	1,6	C2	19,9	C11	2,6				95
17	P.Y. 74	72,8	B1	2,3	C2	24,0	C11	1,0				90
18	P.Y. 74	73,5	B1	1,5	C3	25,0						105
19	P.Y. 74	74,5	B1	1,5	C3	23,0	C11	1,0				93
20	P.Y. 74	77,2	B1	0,8	C4	19,5	C11	2,5				88
21	P.Y. 74	78,4	B1	1,6	C4	10,0	C1	10,0				102
22	P.Y. 74	78,4	B1	1,6	C4	10,0	C6	10,0				102
23	P.Y. 74	78,4	B1	1,6	C7	10,0	C1	5,0	C6	5,0		105
24	P.V. 23	73,5	B3	1,5	C4	25,0						103
25	P.V. 23	73,5	B3	1,5	C8	25,0						98
26	P.Y. 138	82,5	B1	0,5	C7	17,0						92
27	P.Y. 138	79,0	B1	1,0	C7	5,0	C10	15,0				101
28	P.Y. 138	79,0	B1	1,0	C7	15,0	C10	5,0				91
29	P.B. 15	75,1	B4	4,9	C4	20,0						93
30	P.B. 15:1	75,0	B4	5,0	C2	20,0						101
31	P.B. 15:1	75,0	B4	5,0	C4	20,0						97
32	P.B. 15:1	73,1	B4	3,9	C4	23,0						106
33	P.B. 15:1	76,0	B3	4,0	C4	20,0						104
34	P.B. 15:1	76,0	B2	4,0	C4	20,0						105
35	P.B. 15:1	72,1	B5	5,4	C4	22,5						100
36	P.B. 15:2	72,7	B2	4,5	C4	22,7						102
37	P.B. 15:2	70,3	B4	4,7	C4	25,0						102
38	P.B. 15:2	75,0	B4	5,0	C4	20,0						93
39	P.B. 15:2	75,0	B6	5,0	C4	20,0						102
40	P.B. 15:2	75,0	B3	5,0	C4	19,9						98
41	P.B. 15:2	75,0	B3	5,0	C4	20,0						98
42	P.O. 67	76,0	B1	2,0	C4	22,0						88
43	P.O. 67	76,0	B1	2,0	C5	22,0						93

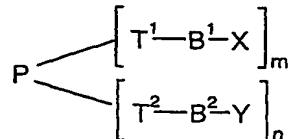
24

44	P.O. 67	75,0	B1	3,0	C5	22,0						93
45	P.O. 67	75,0	B1	3,0	C3	22,0						91
46	P.O. 67	76,0	B1	2,0	C8	22,0						84

Patentansprüche

1. Feste Pigmentzubereitungen, enthaltend als wesentliche Bestandteile

(A) 60 bis 85 Gew.-% mindestens eines organischen Pigments,
 (B) 0,1 bis 15 Gew.-% mindestens eines Pigmentderivats der allgemeinen Formel I



5

in der die Variablen folgende Bedeutung haben:

P den Rest des Grundkörpers eines organischen Pigments;

T¹, T² unabhängig voneinander eine chemische Bindung, -CONR¹- oder -SO₂NR¹-;

10 B¹, B² unabhängig voneinander eine chemische Bindung, C₁-C₈-Alkylen oder Phenylene;

X, Y unabhängig voneinander gleiche oder verschiedene Gruppen -SO₃⁻ Ka⁺ oder -COO⁻ Ka⁺;

m, n eine rationale Zahl von 0 bis 3, wobei 1 ≤ m+n ≤ 4 ist;

15 Ka⁺ H⁺, Li⁺, Na⁺, K⁺, N⁺R²R³R⁴R⁵ oder ein Gemisch dieser Kationen;

R¹ Wasserstoff; C₁-C₄-Alkyl; Phenyl oder Naphthyl, das jeweils durch C₁-C₁₈-Alkyl substituiert sein kann;

20 R², R³, R⁴, R⁵ unabhängig voneinander Wasserstoff; C₁-C₃₀-Alkyl; C₃-C₃₀-Alkenyl; C₅-C₆-Cycloalkyl, das durch C₁-C₂₄-Alkyl substituiert sein kann; Phenyl oder Naphthyl, das jeweils durch C₁-C₂₄-Alkyl oder C₂-C₂₄-Alkenyl substituiert sein kann; einen Rest der Formel -[CHR⁶-CHR⁷-O]_x-R⁸, bei dem die Wiederholungseinheiten -[CHR⁶-CHR⁷-O] für x > 1 variieren können;

R⁶, R⁷, R⁸ unabhängig voneinander Wasserstoff oder C₁-C₆-Alkyl;

x eine ganze Zahl ≥ 1,

und

(C) 14,9 bis 39,9 Gew.-% mindestens eines oberflächenaktiven Additivs aus der Gruppe der nichtionischen, keine primären Aminogruppen enthaltenden Polyether, ihrer sauren Phosphorsäure-, Phosphonsäure-, Schwefelsäure- und/oder Sulfonsäureester, der Salze dieser Ester und der Alkyl- und Alkylarylsulfonsäuren, ihrer Salze und ihrer Kondensationsprodukte mit Formaldehyd.

5 2. Pigmentzubereitungen nach Anspruch 1, die in Form von Granulaten mit einer mittleren Korngröße von 50 bis 5000 μm und einer BET-Oberfläche von $\leq 15 \text{ m}^2/\text{g}$ vorliegen.

10 3. Pigmentzubereitungen nach Anspruch 1 oder 2, die als Komponente (B) mindestens ein Pigmentderivat der Formel I enthalten, in der P den Rest des Grundkörpers eines organischen Pigments aus der Reihe der Anthrachinon-, Chinacridon-, Chinophthion-, Diketopyrrolopyrrol-, Dioxazin-, Flavanthon-, Indanthron-, Isoindolin-, Isoindolinon-, Isoviolanthron-, Perinon-, Perylen-, Phthalocyanin-, Pyranthron-, Pyrazolochinazolon- und Thioindigopigmente bedeutet.

15 4. Pigmentzubereitungen nach den Ansprüchen 1 bis 3, die als Komponente (C) mindestens ein Additiv aus der Gruppe der Alkylenoxidblockcopolymere, der Umsetzungsprodukte von Alkylenoxiden mit Alkoholen, Aminen, aliphatischen Carbonsäuren oder Carbonsäureamiden, der sauren Phosphorsäure-, Phosphonsäure-, Schwefelsäure- und Sulfonsäureester dieser Alkylenoxidverbindungen, der Salze dieser Ester und der Alkylenphenyl- und Alkylenphthalinsulfonsäuren, ihrer Salze und ihrer Kondensationsprodukte mit Formaldehyd enthalten.

20 5. Verfahren zur Herstellung von Pigmentzubereitungen gemäß den Ansprüchen 1 bis 4, dadurch gekennzeichnet, daß man das Pigment (A) zunächst in wäßriger, zumindest einen Teil des Additivs (C) enthaltender Suspension, gewünschtenfalls nach Zugabe eines Teils oder der Gesamtmenge Pigmentderivat (B) sowie gewünschtenfalls vorheriger oder nachheriger Neutralisation der Suspension mit einer Base, einer Naßzerkleinerung unterwirft und die Suspension dann, gegebenenfalls nach Zugabe der restlichen Menge Pigmentderivat (B) und Additiv (C), trocknet.

25 6. Verfahren zur Einfärbung von hochmolekularen organischen und anorganischen Materialien, dadurch gekennzeichnet, daß man Pigmentzubereitungen gemäß den Ansprüchen 1 bis 4 durch Einröhren oder Schütteln in diese Materialien einträgt.

30 7. Verfahren nach Anspruch 6, dadurch gekennzeichnet, daß man Lacke, Anstrichmittel, Druckfarben, Tinten und Beschichtungssysteme einfärbt, die als flüssige Phase Wasser,

organische Lösungsmittel oder Mischungen von Wasser und organischen Lösungsmitteln enthalten.

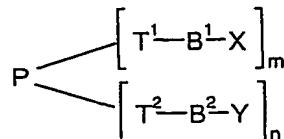
8. Verfahren zur Einfärbung von hochmolekularen organischen und anorganischen Materialien unter Verwendung von Farbmischsystemen, dadurch gekennzeichnet, daß man Pigmentzubereitungen gemäß den Ansprüchen 1 bis 4 als Mischkomponenten einsetzt.
9. Verfahren zur Einfärbung von Kunststoffen, dadurch gekennzeichnet, daß man Pigmentzubereitungen gemäß den Ansprüchen 1 bis 4 durch Extrudieren, Walzen, Kneten oder Mahlen in die Kunststoffe einarbeitet.

Feste Pigmentzubereitungen, enthaltend Pigmentderivate und oberflächenaktive Additive

Zusammenfassung

Feste Pigmentzubereitungen, enthaltend als wesentliche Bestandteile

(A) 60 bis 85 Gew.-% mindestens eines organischen Pigments,
5 (B) 0,1 bis 15 Gew.-% mindestens eines Pigmentderivats der allgemeinen Formel I



in der die Variablen folgende Bedeutung haben:

10 P den Rest des Grundkörpers eines organischen Pigments;

T¹, T² unabhängig voneinander eine chemische Bindung, -CONR¹- oder -SO₂NR¹-;

B¹, B² unabhängig voneinander eine chemische Bindung, C₁-C₈-Alkylen oder Phenylen;

X, Y unabhängig voneinander gleiche oder verschiedene Gruppen -SO₃⁻ Ka⁺ oder -COO⁻ Ka⁺;

m, n eine rationale Zahl von 0 bis 3, wobei 1 ≤ m+n ≤ 4 ist;

Ka⁺ H⁺, Li⁺, Na⁺, K⁺, N⁺R²R³R⁴R⁵ oder ein Gemisch dieser Kationen;

15 R¹ Wasserstoff; C₁-C₄-Alkyl; Phenyl oder Naphthyl, das jeweils durch C₁-C₁₈-Alkyl substituiert sein kann;

R², R³, R⁴, R⁵ unabhängig voneinander Wasserstoff; C₁-C₃₀-Alkyl; C₃-C₃₀-Alkenyl; C₅-C₆-Cycloalkyl, das durch C₁-C₂₄-Alkyl substituiert sein kann; Phenyl oder Naphthyl, das jeweils durch C₁-C₂₄-Alkyl oder C₂-C₂₄-Alkenyl substituiert sein kann; einen Rest der Formel -[CHR⁶-CHR⁷-O]_x-R⁸, bei dem die Wiederholungseinheiten -[CHR⁶-CHR⁷-O] für x > 1 variieren können;

20 R⁶, R⁷, R⁸ unabhängig voneinander Wasserstoff oder C₁-C₆-Alkyl;

x eine ganze Zahl ≥ 1,

und

25 (C) 14,9 bis 39,9 Gew.-% mindestens eines oberflächenaktiven Additivs aus der Gruppe der nichtionischen, keine primären Aminogruppen enthaltenden Polyether, ihrer sauren Phosphorsäure-, Phosphonsäure-, Schwefelsäure- und/oder Sulfonsäureester, der Salze dieser Ester und der Alkyl- und Alkylarylsulfonsäuren, ihrer Salze und ihrer Kondensationsprodukte mit Formaldehyd.

**This Page is Inserted by IFW Indexing and Scanning
Operations and is not part of the Official Record**

BEST AVAILABLE IMAGES

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images include but are not limited to the items checked:

- BLACK BORDERS**
- IMAGE CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES**
- FADED TEXT OR DRAWING**
- BLURRED OR ILLEGIBLE TEXT OR DRAWING**
- SKEWED/SLANTED IMAGES**
- COLOR OR BLACK AND WHITE PHOTOGRAPHS**
- GRAY SCALE DOCUMENTS**
- LINES OR MARKS ON ORIGINAL DOCUMENT**
- REFERENCE(S) OR EXHIBIT(S) SUBMITTED ARE POOR QUALITY**
- OTHER: _____**

IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.

As rescanning these documents will not correct the image problems checked, please do not report these problems to the IFW Image Problem Mailbox.